

FUEL BATTERY AND GENERATION THEREWITH

Patent number: JP63080480
Publication date: 1988-04-11
Inventor: DANIERU TEITOGATSUTO; MARIANNU
REIGUNIEERU; FURANSOWA DOUJIYARUDEIN
Applicant: INTEROX SA
Classification:
- International: H01M8/08; H01M8/22; H01M8/08; H01M8/22; (IPC1-7):
H01M8/22
- european: H01M8/08; H01M8/22
Application number: JP19870172026 19870709
Priority number(s): FR19860010144 19860709

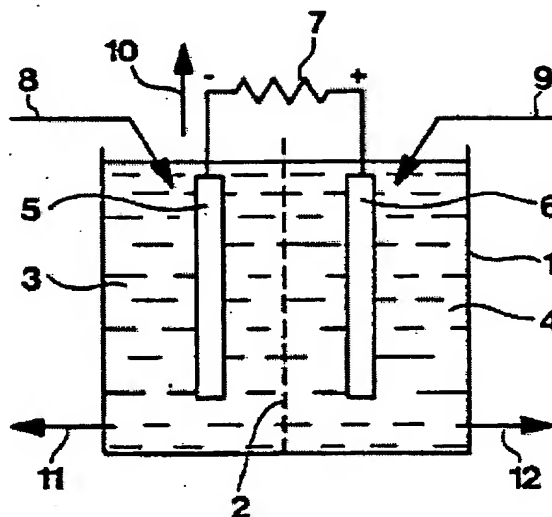
Also published as:

EP0252559 (A1)
US4783381 (A1)
FR2601508 (A1)
EP0252559 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP63080480
Abstract of corresponding document: **US4783381**

Hydrogen peroxide (8) is introduced at the interface of an anode (5) and an alkaline anolyte (3) of a fuel cell containing, in addition, an acid catholyte (4), isolated from the anolyte by a separator which is permeable to ions (2).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-80480

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 M 8/22識別記号 庁内整理番号
Z-7623-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池及び燃料電池で発電する方法

⑯ 特 願 昭62-172026

⑰ 出 願 昭62(1987)7月9日

優先権主張 ⑱ 1986年7月9日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 8610144

⑳ 発 明 者	ダニエル テイトガツ ト	ベルギー国 ブリュッセル、アベニュー デ ジャンビエ ール、23
㉑ 発 明 者	マリアンヌ レイグニ エール	ベルギー国 ニベレス、ブールバード デ ラ、フルール デ リイス、24
㉒ 発 明 者	フランソワ ドウジャ ルデイン	ベルギー国 ブリュッセル、リュ・レオン ミグノン、22
㉓ 出 願 人	アンテロックス (ソ シエテ アノニム)	ベルギー国 ブリュッセル、リュ・ドユ ブランス アル ベール、33
㉔ 代 理 人	弁理士 浅 村 皓	外2名

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池及び燃料電池で発電する方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 燃料及び酸化剤を燃料電池の中に、それぞれ電池のアノード及びアルカリ性アノード液の界面、並びにカソード及びイオン透過性セパレーターによつてアルカリ性アノード液から隔離されている酸性カソード液の界面で導入することによつて電気を発生させる、過酸化水を燃料として使用することを特徴とする方法。
- (2) 過酸化水を酸化剤として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (3) アルカリ性アノード液のpHと酸性カソード液のpHとの間で、少なくとも7の差を維持することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載の方法。
- (4) アルカリ性アノード液のpHを、少なくとも11.63に等しい値に維持することを特徴とする特許請求の範囲第(3)項に記載の方法。

(5) アルカリ性アノード液のpHを少なくとも13に等しい値に維持し、かつ酸性カソード液のpHを最大2に等しい値に維持することを特徴とする、特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) アルカリ性電解液及び酸性電解液は、それぞれ水酸化ナトリウム水溶液、及び硫酸水溶液であり、かつセパレーターはスルホン酸から誘導される官能基を含有する過フッ素化重合体から成るカチオン性隔膜であることを特徴とする、特許請求の範囲第(2)項～第(4)項のいずれか1項に記載の方法。

(7) 多価アルコールから選定する過酸化水素に対する安定剤をアルカリ性アノード液に添加し、かつイオン、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 及び UO_2^{2+} から選定する、電氣的活性のイオンを酸性カソード液中に導入することを特徴とする、特許請求の範囲第(2)項～第(4)項のいずれかに記載の方法。

(8) アルカリ性電解液及び酸性電解液を、それぞれ第二燃料電池のカソード区画室及びアノード区画室の中で循環させることによつて再生し、第二

燃料電池の中では水を燃料として使用し、かつ酸素及び(または)過酸化水を酸化剤として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(2)項～第7項のいずれか1項に記載の方法。

(9) 第二燃料電池で使用する酸素を、第一燃料電池で発生する酸素気流から取り去り、酸素気流の残部を第三燃料電池で酸化剤として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(8)項の方法。

(10) イオン透過性セパレーター(2)によつて、アルカリ性アノード液を含有するアノード区画室(3)、及び酸性カソード液を含有するカソード区画室(4)に分割してある容器(1)、及び燃料をアノード区画室(3)に、また酸化剤をカソード区画室(4)に入れる装置(8)、(9)を包含し、燃料が過酸化水素であることを特徴とする燃料電池。

(11) 酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする、特許請求の範囲第(10)項に記載の燃料電池。

(12) アノード液及びカソード液を再生する装置に接続させてあり、この装置は、水素(19)を燃

ンであり、かつ酸化剤は硝酸である。この公知の方法には、有毒な窒素酸化物を発生するという不利な点がある。その上、この方法では高価な燃料を使用しなければならない。

資料UB-A-3446671によれば、アノード液及びカソード液が両方共酸である燃料電池を使用し、かつペルオキシ化合物(過酸化水素が好ましい)を酸化剤として使用し、かつアルコールを燃料として使用している。この公知の方法でも、やはり高価な燃料が必要であり、かつ大気中に二酸化炭素を発生させる。

本発明では、燃料電池方法によつて電気を発生させるための新規で、やさしい、しかも経済的な方法を提供することによつて、これらの不利な点を克服し、この方法では有毒または汚染生成物を発生させない。

従つて、本発明は電気を発生させる方法に関するものであり、本発明の方法によれば、燃料及び酸化剤を、電池のアノード及びアルカリ性アノードの界面、並びにイオン透過性のセパレーターで

料として、また酸素(20)及び(または)過酸化水を酸化剤として送り込む第二燃料電池(13)から成り、かつ二個の電池のうちの一つ(1)のアノード区画室(3)及びカソード区画室(4)は、それぞれ、もう一個の電池(13)のカソード区画室(16)及びアノード区画室(15)に通じていることを特徴とする、特許請求の範囲第(11)項に記載の燃料電池。

3 発明の詳細な説明

本発明は燃料電池に関するものである。

本発明は、詳細には、燃料電池を使用して、電気を発生させる方法に関するものである。

燃料電池によつて電気エネルギーを生じさせるためには、電池のアノード/アノード液界面、及びカソード/カソード液界面に、それぞれ燃料及び酸化剤を送り込む。資料UB-A-3657015によれば、アノード区画室及びカソード区画室がイオン透過性のセパレーターで隔離されていて、それぞれアルカリ性アノード液及び酸性カソード液を含有する燃料電池を使用し、使用燃料はヒドラジ

アルカリ性アノード液から隔離してある、カソード及び酸性カソード液の界面で、それぞれ燃料電池に導入し、本発明によつて、過酸化水素を燃料として使用する。

本発明による方法では、燃料電池のアノード及びカソードは導電性があり、かつ電解液、燃料及び酸化剤に対して化学的に不活性な物質で作らなければならない。両電極は、例えば、グラファイト、炭素、例えばニッケル、ルテニウム、白金及び金のような、元素の周期表の遷移元素から選定する金属、またはこれらの元素の少なくとも一種類を含有する合金、例えばパラジウム-金合金で作ることができる。本発明の範囲内で使用することのできる電極の別の例は、資料FR-A-1479762及びFR-A-1555960(エイチ・ビー・ビア(H.B. Beer))に記載してある、フィルム形成物質(チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル及びこれらの金属の合金から選定する)で作る保持体、及び白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、オスミウム及び

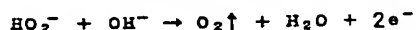
ルテニウムから選定する、少なくとも一種類の金属の酸化物を含有する導電性コーティングを含有する電極である。この種類の、特に推奨される電極は、コーティングに、一般式が Rh_2TeO_6 、 Rh_2WO_6 、 Rh_2MoO_6 または $RhSbO_6$ である化合物を含有する電極である（資料、FR-A-2099647、FR-A-2099648、FR-A-2099649、FR-A-2121511、FR-A-2145485 - ソルベイ アンド シー (SOLVAY & Co)）。これらの電極では、場合によつては、フィルム形成物質で作つてある保持体で、銅またはアルミニウムのようない段と良好な導電体物質で作つてあるコアを出んでもよい。

セパレーターの機能は、酸性のカソード液及びアルカリ性のアノード液を物理的に隔離し、しかもイオンを通過させることである。このためにはセパレーターを例えば、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素化重合体製の不活性微孔性膜にすることができる。アニオンまたはカチオンに対して選択透過性のある

も大きい値、またカソード区画室では2よりも低い値である。このためには、アノード液を、例えば、アルカリ金属水酸化の水溶液にすることができ、またカソード液を、例えば、塩酸または硫酸の水溶液にすることができ、場合によつては、この溶液にリン酸を添加する。水酸化ナトリウム及び硫酸の濃厚な水溶液が好ましい。

本発明によれば、燃料電池のアノードでは、過酸化水素を燃料として使用する。

理論的な解釈に拘束されたいのではないが、アノードでの電気化学的反応は下記、



であると考えている。

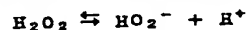
それ故、本発明による方法には酸素を発生するという有利な特徴があり、これで容易に好結果にすることができる。

本発明による方法では、過酸化水素を純粋な状態、あるいは水溶液の形態で使うことができる。過酸化水素約70重量%を含有する市販の水溶液が適切である。

る膜、例えば「ナフイオン (NAFION)」（デュポン [DuPont]）なる商品名で市販されているカチオン膜を使用するのが好ましく、この膜はスルホン酸から誘導する官能基を含有する過フッ素化重合体シートである。

本発明によつて使用する燃料電池では、アノード液はアルカリ性電解液であり、またカソード液は酸性電解液である。他の条件がすべて等しい場合には、アノード液のpHとカソード液のpHとの間の差違が大きい程、電池の端子で生じる電圧が高い。一般に、このpHの差違に関しては、少なくとも7であることが望ましく、10よりも大きいのが好ましい。

更に、本発明による方法の独特の実施態様によれば、アノード区画室では11.63よりも大きいpH値を維持するのが有利であり、この値は方程式



による過酸化水素の解離50%に相当するpHである。

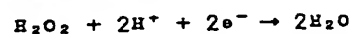
好ましいpH値は、アノード区画室では13より

本発明による方法は、過酸化水素の安定性、及び電解液を液体状態に維持することと矛盾しない、あらゆる温度及び圧力で行うことができる。本発明の方法は60°Cを超えない温度で行うのが好ましく、環境温度が特に有利である。

本発明による方法の独特の実施態様では、収率を改善するように、過酸化水素に対する安定剤をアノード区画室のアルカリ性アノード液に混合する。安定剤は多価アルコールから選定するのが好ましく、好ましい多価アルコールの例はグリセリン、ポリエチレングリコール及びエチレングリコールである。

本発明による方法の特に有利な実施態様では、過酸化水素を燃料としてアノード、及び酸化剤としてカソードの両方で使用する。

理論的な解釈に拘束されたいのではないが、カソードでの電気化学的反応は、下記、



であると考えている。

それ故、本発明による方法の、この実施態様に

は毒性あるいは汚染性の生成物を遊離しないという顕著な有利な特徴がある。

本発明による方法のこの実施態様を変更して、イオン Fe^{3+} 、 Cu_2^{+} 及び VO_2^{+} から選定する電気的活性イオンを酸性カソード液中に導入する。

本発明による方法の上記の実施態様では、アノード及びカソードでの過酸化水素の電気化学反応で、カソード液のpHの徐々な増加、及びアノード液のpHの低下をもたらすことになり、これは電解液を再生しなければならないことを示唆している。電解液の再生は、pH値を設定した値に確実に維持したまま、周期的に、あるいは連続的に行うことができる。本発明によれば、燃料電池のアノード液及びカソード液を再生する有利な方法は、水素化合物を燃料として送り込む第二燃料電池のカソード区画室及びアノード区画室の中で、それぞれ両液を循環させることである。この再生方法では、第二電池で使用する燃料は、アノードでプロトンを遊離することのできる水素化合物でなければならない。この化合物は、例えば、メタン、ヒ

ード区画室を、それぞれアルカリ性アノード液を再生する装置、及び酸性カソード液を再生する装置に接続し、アノード液を再生する装置及びカソード液を再生する装置は、それぞれ水素を燃料として、また酸素または過酸化水素を酸化剤として供給を受ける第二燃料電池のカソード区画室及びアノード区画室である。第二電池では、気体燃料の使用は、アノードが多孔性電極であることを示唆している。選定する酸化剤が空気または酸素であれば、カソードも多孔性電極でなければならない。

本発明の特徴及び細部は、図面を参考にして、下記の若干の実施態様の説明から推論されるであろう。

第1図は本発明による方法を使用する燃料電池の略図である。

第2図は本発明の独特の実施態様を使用する、燃料電池三個を用いるプラントの略図である。

これらの図面では、同じ参照番号で同じ構成要素を示す。

ドラジン、または、好ましくは、水素にすることができる。酸化剤は、例えば、空気、酸素または過酸化水素にすることができる。本発明のこの実施態様を行う特に有利な方法では、電解液を二個の燃料電池の間で連続的に循環させ、かつ第二電池の操作に必要な酸化剤は、第一電池で生成する酸素及び(または)第一電池のアノード区画室で生じる電解液に同伴される過酸化水素である。

本発明はまた本発明による方法を使用する燃料電池に関するものであり、該電池はイオン透過性のセパレーターで、アルカリ性アノード液を含有するアノード区画室、並びに酸性カソード液を含有するカソード区画室に分離された容器、及び燃料をアノード区画室に、また酸化剤をカソード区画室に入れる装置から成っており、燃料は過酸化水素である。

本発明による燃料電池の好ましい実施態様では、燃料電池の酸化剤は過酸化水素である。本発明による燃料電池のこの実施態様を特に有利に変更した場合では、燃料電池のアノード区画室、及びカ

第1図に略図で示してある燃料電池は、セパレーター2で二つの区画室、それぞれアノード区画室3及びカソード区画室4に分けられている容器1から成っている。セパレーター2はイオン透過性膜であり、これはスルホン官能基を含有する過フッ素化重合体、例えば「ナフイオン(NAFION)」膜(ジュポン)で作るカチオン膜が有利である。

アノード区画室3にはアノード5を入れてあり、またカソード区画室4にはカソード6を入れてある。アノード5及びカソード6は、例えば、材料FR-A-2145485(ソルベイ アンド シー)に記載してある、一般式が RhSbO_4 、 RuO_2 である物質でできているコーティングを施してあるチタン製の棒または板である。

アノード区画室3には水酸化ナトリウム水溶液を入れてあり、カソード区画室4には硫酸水溶液を入れてある。

本発明によつて、電極5及び6を連結している抵抗器7に電流を生じさせるために、過酸化水素水溶液8及び9を連続的に、しかも同時にアノー

ド区画室3及びカソード区画室4に導入し、かつ室3及び4の中で、電解液の水位を実質的に一定に維持するために、アノードで生成する酸素10、及びアノード液並びにカソード液の一部11及び12を取り去る。

第2図に示す装置は、上記の燃料電池1及び13並びに22と呼称する追加の燃料電池二個から成っている。

電池13はイオン透過性膜14で隔離して二区画室、アノード区画室15及びカソード区画室16にしてあり、それぞれにアノード17及びカソード18を入れてある。

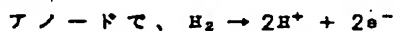
電池22は酸素/水素タイプの燃料電池であつて、酸性電解液(例えば、リン酸の濃厚水溶液)を入れてある単一の容器から成り、電解液の中にアノード23及びカソード24を漬けてある。

電池13及び22の電極17、18、23及び24は、当業界では周知の多孔性電極であつて、電極の電気的活性側面は、電池1の電極について先に記載したのと同じタイプの物質にすることが

できる。一方では電極5及び18、もう一方では電極17及び24を、電池三個を電気的に直列に接続するような方法で、相互に接続させる。

本発明による方法に従つて、第2図のプラントの操作中に、電解液を、一方では回路11及び27を経て、電池1のアノード区画室3と電池13のカソード区画室16との間を、もう一方では回路12及び28を経て、電池1のカソード区画室4と電池13のアノード区画室15との間を絶えず循環させる。過酸化水素水溶液8及び9を電池1のアノード区画室3及びカソード区画室4に導入し、電池1のアノード5で発生する酸素10気流の一部を取り出し、かつ酸化剤として電池13のカソード18に導入し、同時に水素19を燃料として電池13のアノードに導入する。同時に、燃料電池22の多孔性電極23及び24には、水素25及び酸素10気流の残部26を送り込む。図では電極6及び23を接続する抵抗器7で示してある受電装置に電気エネルギーを収集する。

第2図に示すプラントでは、電池13の電極17及び18で起こる電気化学的反応は下記の通りである、



これらの作用は電池1の電解液を再生することである。

プラントには電池13に分流接続してある加減抵抗器21を都合よく入れることができる。抵抗器21、並びに回路11及び27、12及び28を経て二個の電池1及び13の間を流れる電解液流を適切な方法で調節することによつて、電池1の区画室3及び4の中を適切なpHにする。

第2図のプラントを操作する場合には、電池1と13との短絡を防止するために、電解液の回路11、27、12及び28に、図では略してあるが、流電断装置を設ける必要がある。過酸化水素用の分解触媒は、図では略してあるが、この触媒が電池13のアノード区画室15の中に導入されるのを防止するために、やはり回路12で混合す

る。

第2図のプラントの、図では略してある、一部を変更した実施態様では、回路11には過酸化水素の分解触媒を入れないし、また電池13のカソード18は酸素20の取り入れ口と接触していない。このプラントでは、電池13で使用する酸化剤は、電池1のアノード区画室3で生じ、かつ回路11を経て電池13に導入される電解液中に入っている過酸化水素である。

下記の実施例で、本発明による方法、及び燃料電池の将来性を説明する。

実施例1

容器中に、

二酸化ナタンと酸化ルテニウムとの等モル量混合物から成る活性コーティングを施してある、チタンの細線のコイルで作つてある、全活性表面積が40 cm²のカソード、

直径が60 mm、厚さが5 mmの炭素円盤で作つてあつて、直径4 mmの孔を32個あけてある、全表面積が74.9 cm²のアノード、

アノードとカソードとの間の位置にあつて、スルホン基を含有する、ナフイオン100エ(ジユポン)なる商品名の過フッ素化重合体シートから成る、カチオンタイプの選択透過性の膜、

を入れてある電池を使用した。

アノードとカソードとの間の間隔は1 cmにした。電池には下記を入れた、

カソード区画室に、硝酸水溶液(8 モル/l) 1 l、

アノード区画室に、ポリエチレングリコールを含有する水酸化カリウム水溶液(3 モル/l) 1 l、

アノード区画室に、燃料として過酸化水素20 g、

電池内の温度を約20℃に維持した。

下記を、電池で生じる電流の強さの関数として測定した、

電池の端子での電位差(V)、

電池の可能発電電力。

を入れてある電池を使用した。

アノードとカソードとの間の間隔を1 cmにした。

電池の中に、下記、

カソード液として：硫酸3モル、及び第二鉄イオン5 gを含有する水溶液1 l、

アノード液として：水酸化カリウム3モル、及びポリエチレングリコールを含有する水溶液1 l、

を入れた。

温度を約20℃に保つておいて、アノード区画室及びカソード区画室に、区画室当たり20 gの量の過酸化水素を同時にに入れて、下記の測定値を得た、

電流の強さゼロに対して、

電位差 = 0.91 V、

アノード電流密度32.0 mA/cm²に対して、

電位差 = 0.50 V、

可能発電電力 = 0.65 W、

アノード電流密度10.0 mA/cm²に対して、

電流の強さがゼロ(開回路)では、測定値は、

$V = 1.16 V$

であつた。

アノード電流密度10.0 mA/cm²では、測定値は、

$V = 0.65 V$

可能発電電力 = 0.51 W

であつた。

実施例2

本実施例では、燃料及び酸化剤として、両方共過酸化水素を使用した。このために、下記、

一般式が $2 RuO_2 \cdot Rh_8bO_4$ であるルテニウム、ロジウム及びアンチモンの酸化物のコーティングを施してあるチタンの細線金網から成り、全表面積が40 cm²のカソード、

一般式が Rh_8bO_4 であるロジウム及びアンチモンの酸化物のコーティングを施してあるチタンの細線金網から成り、全活性表面積が40 cm²のアノード、

実施例1の電池のものと全く同一の隔膜、

電位差 = 0.80 V、

可能発電電力 = 0.32 W、

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による方法を使用する燃料電池の略図であり、

第2図は本発明の独特の実施態様に使用する、燃料電池三個を装備するプラントの略図であり、

記号は、1, 13, 22が燃料電池、2, 14がセパレーター、3, 15がアノード区画室、4, 16がカソード区画室、5, 17, 23がアノード、6, 18, 24がカソード、7, 21が抵抗器、8, 9が過酸化水素及び搬送装置、10, 20, 26が酸素、11, 12, 27, 28が電解液、19, 25が水素、である。

代理人 浅 村 昭

Fig.1

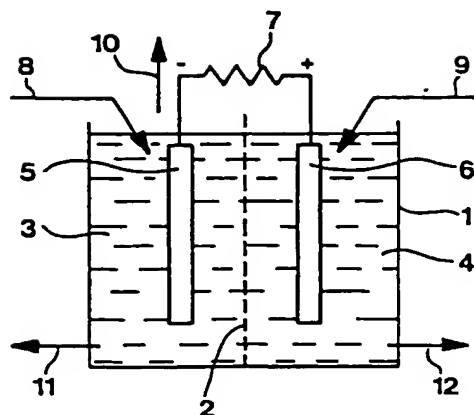
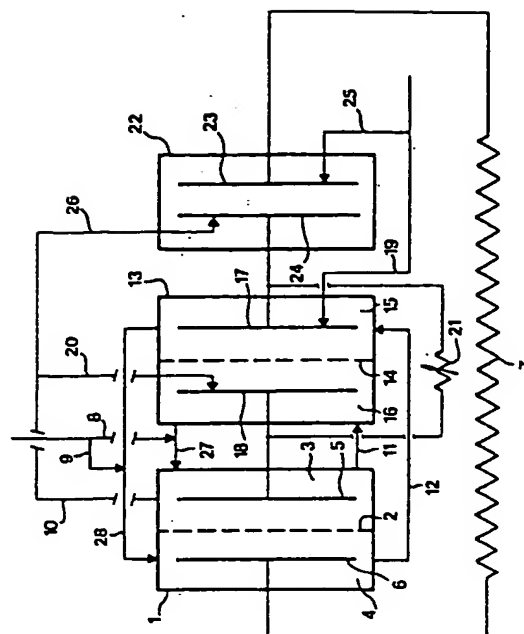


Fig. 2



手続補正書 (自発)

昭和62年8月13日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 172026号

2. 発明の名称

燃料電池及び燃料電池で発電する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アンテロックス (ソシエテ アノニム)
氏 名 (名 称)

4. 代 理 人

店 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 浅 村 皓

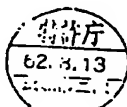
5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明 細 書



8. 補正の内容

別紙のとおり
明細書の添書 (内容に変更なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.